

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-348725

(43)Date of publication of application : 15.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 11-160684

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 08.06.1999

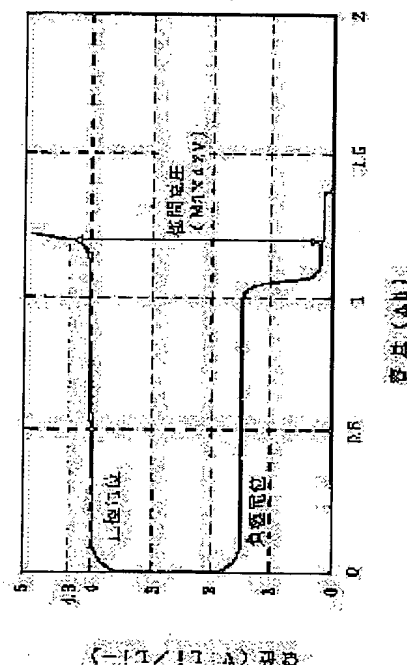
(72)Inventor : KAWAMOTO KOJI

## (54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium ion secondary battery being excellent in rapid charging performance and improving a cycle characteristic.

SOLUTION:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is used as a positive electrode active material,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and natural graphite are used as a negative electrode active material, capacity of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  is set to 0.9 time positive electrode capacity, and capacity of the whole negative electrode is set to 1.2 times the positive electrode capacity. In a lithium ion secondary battery composed of such positive electrode and negative electrode, negative electrode electric potential shifts in 1.5 V being plateau electric potential of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  at the beginning at charging time, and when intercalation of lithium transfers to the natural graphite from the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , the negative electrode electric potential reduces up to 0.1 V. When this point of time is set to a charge finishing point, the time can be controlled by the negative electrode electric potential.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-348725

(P 2000-348725 A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5H003

10/40

10/40

Z 5H029

審査請求 未請求 請求項の数 5

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-160684

(22) 出願日 平成11年6月8日 (1999. 6. 8)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 川本 浩二

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100075258

弁理士 吉田 研二 (外2名)

F ターム (参考) 5H003 AA01 AA04 BB01 BB02 BB05

BC06 BD00 BD03

5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AL07

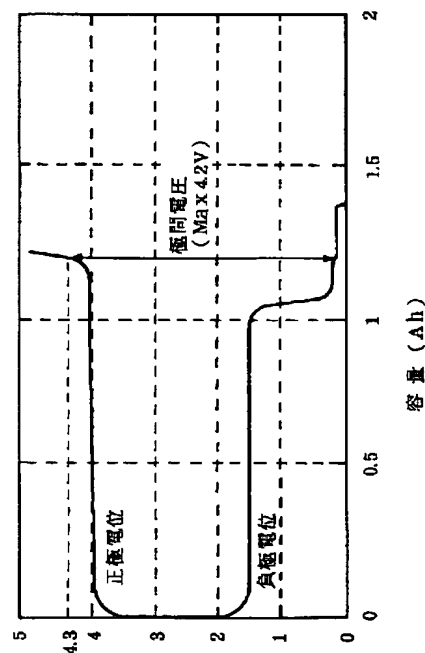
AM02 AM07 DJ18 HJ02 HJ07

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン2次電池

(57) 【要約】

【課題】 急速充電性がよく、サイクル特性の向上されたリチウムイオン2次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を使用し、負極活物質として  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  と天然黒鉛とを使用し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の容量が正極容量の0.9倍となるようにし、負極全体の容量が正極容量の1.2倍となるようにした。このような正極、負極により構成したリチウムイオン2次電池は、その充電時において当初  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  のプラトー電位である1.5Vで負極電位が推移し、リチウムのインターカレートが  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  から天然黒鉛に移行したところで負極電位が0.1Vまで低下する。この時点を経過したとすれば、負極電位により制御することができる。



(+) T / (-) T (A) 充電

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カーボン材と、リチウムを受け入れても電位が変化しないプラトー領域の電位がカーボン材よりも高い材料との組み合わせにより負極活物質を構成し、前記材料の容量を正極の容量に対して 1 未満とし、前記負極活物質の容量を正極に対して 1 以上としたことを特徴とするリチウムイオン 2 次電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載のリチウムイオン 2 次電池において、前記材料として  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を用い、この材料の容量を正極に対して 0.5 から 1 未満とし、前記負極活物質の容量を正極に対して 1 から 2 としたことを特徴とするリチウムイオン 2 次電池。

【請求項 3】 請求項 1 または請求項 2 記載のリチウムイオン 2 次電池において、前記カーボン材として天然黒鉛を用いたことを特徴とするリチウムイオン 2 次電池。

【請求項 4】 請求項 1 または請求項 2 記載のリチウムイオン 2 次電池において、前記カーボン材としてアモルファスカーボンを用いたことを特徴とするリチウムイオン 2 次電池。

【請求項 5】 請求項 1 または請求項 2 記載のリチウムイオン 2 次電池において、前記カーボン材として天然黒鉛とアモルファスカーボンとを用いたことを特徴とするリチウムイオン 2 次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウムイオン 2 次電池、特にリチウムイオン 2 次電池の急速充電性及びサイクル特性の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン 2 次電池に充電を行う際に正極の電位が 4.3 V 以上になると、電解液との反応生成物が電極表面に付着し、容量劣化等の問題が生ずる。このため、一定の正極負極間電位差に達した場合に、リチウムイオン 2 次電池の充電を停止する必要がある。

【0003】 図 3 には、正極材として例えば  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が使用され、負極材としてカーボンが使用されたリチウムイオン 2 次電池において、充電時の正極、負極間の極間電圧の変化の様子が示される。図 3 に示されるように、負極の電位は、充電によりリチウムを受け入れると、ただちに約 0.1 V まで低下し、以後リチウムの受入量にかかわらず電位が変化しないプラトーの状態となる。一方、正極の電位は、充電によりリチウムを放出しても一定時点まではほぼ 4 ~ 4.1 V の電位を維持し、プラトーの状態となるが、所定量のリチウムを放出すると、急激に電位が上昇する。この正極電位の変化を極間電圧の変化として検知し、充電を終了する。前述したように、正極の電位は 4.3 V 未満としたいので、充電の終点は、極間電圧として 4.2 V を最大とする所定の電圧 (4.2 V 以下の電圧) とする必要がある。

【0004】 このように、従来のリチウムイオン 2 次電池においては、充電時に負極電位が殆ど変化しないため、充電の終点は、たとえ極間電圧を測定したとしても、事実上正極電位により決定されることになる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記従来のリチウムイオン 2 次電池においては、上記の通り事実上正極電位により充電の終点を決定していたが、この場合には 4 V ~ 4.3 V の間の非常に狭い電位の変化を検出しなければならない。このため、例えば急速充電を行った場合には、IR ドロップにより正極電位が見掛け上すぐに 4.3 V に達してしまい、急速充電では十分な充電量が得られず、急速充電性がよくないという問題があった。

【0006】 上記の問題は、負極材としてカーボンを使用したために、負極の電位が殆ど変化しないので、充電の終点の決定を正極電位で行わなければならないために生ずるものである。

【0007】 また、例えば特開平 10-69922 号公報には、負極材として、リチウムチタン酸化物が使用された例が示される。しかし、本従来例においても、負極材として一種類の材料が使用されているだけなので、やはり負極の充電時における電位変化はなく、上記と同様の問題が発生する。

【0008】 本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、急速充電性がよく、サイクル特性の向上されたリチウムイオン 2 次電池を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明は、リチウムイオン 2 次電池であって、カーボン材と、リチウムを受け入れても電位が変化しないプラトー領域の電位がカーボン材よりも高い材料との組み合わせにより負極活物質を構成し、前記材料の容量を正極の容量に対して 1 未満とし、前記負極活物質の容量を正極に対して 1 以上としたことを特徴とする。

【0010】 また、上記リチウムイオン 2 次電池において、前記材料として  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を用い、この材料の容量を正極に対して 0.5 から 1 未満とし、前記負極活物質の容量を正極に対して 1 から 2 としたことを特徴とする。

【0011】 また、上記リチウムイオン 2 次電池において、カーボン材として天然黒鉛を用いたことを特徴とする。

【0012】 また、上記リチウムイオン 2 次電池において、カーボン材としてアモルファスカーボンを用いたことを特徴とする。

【0013】 また、上記リチウムイオン 2 次電池において、カーボン材として天然黒鉛とアモルファスカーボンとを用いたことを特徴とする。

## 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）を、図面に従って説明する。

【0015】実施形態1. 本発明者らは、負極活物質として従来から使用されていたカーボン材に、リチウムを受け入れても電位が変化しないプラトー領域の電位がカーボン材よりも高い材料を組み合わせ、これによりリチウムイオン2次電池の負極を構成した。

【0016】図1には、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用し、負極活物質としてカーボン材と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とを組み合わせたものを使用して構成したリチウムイオン2次電池の充電時における正極、負極間の極間電圧の変化の様子が示される。ここで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が、プラトー領域の電位がカーボン材よりも高い材料である。この場合、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の使用量及びカーボン材の使用量を調整し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量が正極の容量に対して0.5～1未満となるようにし、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ とカーボン材とを組み合わせた負極活物質全体の容量が正極に対して1～2倍となるように調整した。

【0017】図1に示されるように、上記リチウムイオン2次電池の充電時には、正極電位がほぼ4Vで一定となり、負極電位は $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ がリチウムを受け入れている間、カーボン材よりも高いプラトーの電位である約1.5V程度で一定の値となっている。しかし、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量は、正極の容量に対して1未満（0.5～1）であるので、充電の途中でリチウムを受け入れられなくなり、その後の充電動作においては、リチウムはカーボン材にインターカレートされる。このとき、負極の電位は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のプラトー電位からカーボン材のプラトー電位である0.1Vまで低下する。したがって、この時点で正極、負極間の極間電圧が充電終了の設定値（最大4.2V）に達するので、充電動作を停止する。このように、本実施形態の場合には、従来例と異なり、負極の電位により充電の終点を定めることができる。

【0018】この場合の充電量は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量により決まる。すなわち、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量が正極の容量に近いほど電圧変化の時点が遅れ長い間充電が行えるので、正極の容量いっぱいまで充電ができる。上述の通り $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量は、正極の容量に対して1未満に設定されるが、なるべく1に近い方が充電容量を増加でき、好適である。

【0019】上記充電時においては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のプラトー電位がカーボン材よりも高く、1.5V程度になっているので、充電動作中は極間電圧が2.5V程度となり、その最大設定値である4.2Vよりも大幅に小さくなっている。このため、急速充電により、IRドロップの値が大きくなっても、これにより極間電圧が充電動作の終点に達することがなくなり、急速充電時における充電量を増加させることができる。これにより、例え

ば電気自動車等においてリチウムイオン2次電池に急速に回生電力を受け入れるような場合にも、回生密度を向上させることができる。

【0020】本実施形態にかかるリチウムイオン2次電池の実施例として、正極に活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が90%、導電材として天然黒鉛が6%、結着剤としてPVDFが4%混合されたものを使用し、負極に活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が70%と天然黒鉛が20%、結着剤が10%混合されたものを使用したものを作製した。

【0021】この実施例の場合、正極重量：負極重量＝1：0.8とし、容量比が正極：負極＝1：1.2となるようにした。ただし、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の容量は正極に対して90%とした。これらの正極材はアルミ箔上に、負極材は銅箔上に塗布してそれぞれの電極とした。この電極をセパレータを介して対向配置させ、電解液としてEC：DEC＝1：1の溶液に1mol/L-LiPF<sub>6</sub>を溶解させたものを使用し、これを含浸させてリチウムイオン2次電池とした。

【0022】また、比較例として、負極にカーボン材を使用せず、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が85%、天然黒鉛が5%、結着剤が10%混合されたものを使用し、正極重量：負極重量＝1：1（容量比1：1.2）となるようなリチウムイオン2次電池を作製した。この比較例では、負極の活物質が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ となっているので、プラトー領域の電位が1.5Vであり、充電は極間電圧が4.3V－1.5V＝2.8Vとなった時点で終了する。

【0023】以上の実施例及び比較例を使用して正極電位が4.3V以下となるような条件で充電を行い、充電の終点は実施例で極間電圧が4.2V、比較例で2.8Vとして、ケース重量を除いた電池の充電密度を測定した。この結果が表1に示される。

## 【0024】

【表1】

	極間電圧 従来負極 Max 2.8V	極間電圧 発明負極 Max 4.2V
充電密度 (ケース除く)	326 W/kg	2170 W/kg

表1からわかるように、本発明に係る負極を使用した実施例の方が、IRドロップの影響を受けなくなるので、充電密度が大幅に向上されている。

【0025】なお、本実施形態においては、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を使用したのが、この他に $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 等も使用することができる。

【0026】実施形態2. 従来のリチウムイオン2次電池のように、充電動作を正極電位によって停止する方式では、正極電位が急速に立ち上がった時点で充電を停止することになる。このため、正極電位が急速に変化し、これによって正極活物質の結晶構造が変化し、サイクル

特性の劣化の原因となっていた。また、正極電位によって充電停止を制御する方式では、どうしても正極の電位が高くなるため、正極において電解液と反応が起こりやすくなり、正極表面への反応生成物の付着等によってもサイクル特性が劣化すると考えられる。このため、実施形態 1 で述べたように、負極の電位の変化により充電の終点を制御すれば、上述のような問題が解消され、サイクル特性を向上させることができる。

【0027】また、負極に使用するカーボン材として、アモルファスカーボンを使用すれば、さらに電位の急激な変化を抑制でき、正極の結晶構造の変化や、反応生成物の付着等をより抑制することができる。

【0028】図 2 には、本実施形態に係る各種負極を使用した場合の、充電動作時の正極電位及び負極電位が示される。図 2 において、発明 1 は実施形態 1 と同様であり、正極活物質として  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を 90%、導電材として天然黒鉛を 6%、結着剤として PVDf を 4% 混合したものである。また、負極活物質としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を 70%、天然黒鉛を 20%、結着剤を 10% 混合したものである。

【0029】発明 2 として示されたものは、正極は上記と同様であり、負極が、活物質として  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を 70% とアモルファスカーボンを 20%、結着剤を 10

% 混合したものである。

【0030】さらに、発明 3 として示されたものは、負極活物質として  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を 70% とアモルファスカーボンを 13% と天然黒鉛を 7%、結着剤を 10% 混合したものである。

【0031】これらの電極を、正極重量：負極重量＝1：0.8 となるようにし、この場合の正極、負極の容量比が 1：0.8 となるようにした。ただし、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の容量は正極に対して 90% とした。

【0032】これに対して比較例として、負極に  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  を 85%、天然黒鉛を 5%、結着剤を 10% 混合したものを使用し、正極重量：負極重量＝1.1.2 となるようにした。

【0033】これらの各電極をセパレータを介して対向配置し、電解液として EC：DEC＝1：1 の溶液に 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  を溶解させたものを含浸させてリチウムイオン 2 次電池とした。このような各リチウムイオン 2 次電池につき、2-2.8V の間で、60℃ の温度で 1C の定電流充放電を 100 サイクル行い、サイクル特性として 100 サイクル後の容量維持率を測定した。

この結果が表 2 に示される。

【0034】

【表 2】

	従来負極 (正極制御)	発明 1 (負極制御)	発明 2 (負極制御)	発明 3 (負極制御)
100 サイクル後の 容量維持率 (60℃)	95.3 %	98.5 %	98.9 %	99.6 %

表 2 からわかるように、発明 1、発明 2、発明 3 のいずれの負極を使用した場合も、従来の負極（上記比較例）に比べて容量維持率が向上している。これは、従来の負極では、充電時に負極電位が変化しないので、正極電位によって充電の終了を制御しており、前述のような問題があるためである。これに対して本実施形態の各負極の場合には、いずれも負極電位により充電停止を制御することができ、正極電位が急激に変化する前に充電を停止することができる。

【0035】さらに、図 2 の発明 2 及び発明 3 で表示された負極の場合には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  へのリチウム受け入れが終了した後に、アモルファスカーボンの作用により、電位の変化が緩やかとなっている。このように、電位変化を緩やかにしたことにより、さらに容量維持率を向上させることができた。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、負極活物質としてカーボン材と、プラトリー領域の電位がカーボン材よりも高い材料とを組み合わせているので、充電時の負極変化が段階的となり、負極電位の制御によ

り充電動作を停止することができる。これにより急速充電をしても IR ドロップの影響を受けにくくなり、急速充電性を向上できる。

【0037】また、充電動作の終点を正極電位ではなく負極電位で制御できるので、正極電位の急激な変化が起こる前に充電動作を停止できるため、正極活物質の結晶構造の変化や、電解液との反応によって生じた物質の付着等を防止でき、サイクル特性を向上できる。

【0038】また、負極に使用するカーボン材としてアモルファスカーボンを使用すれば、負極の電位変化を緩やかにでき、更にサイクル特性を向上できる。

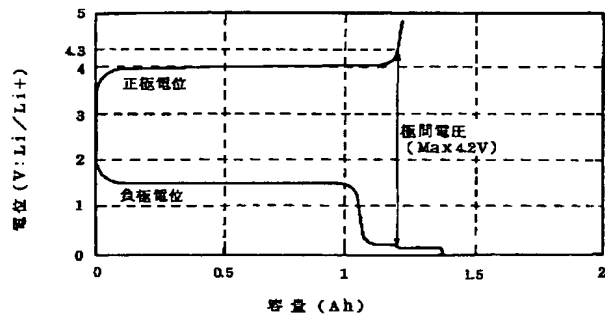
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係るリチウムイオン 2 次電池の充電時の正極、負極の電位変化を示す図である。

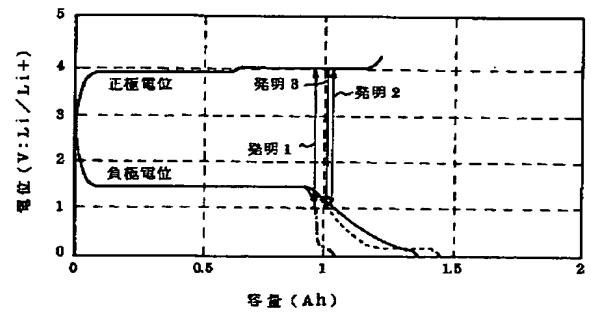
【図 2】 本発明に係る 3 種の負極を使用したリチウムイオン 2 次電池の、充電時における正極、負極の電位変化を示す図である。

【図 3】 従来におけるリチウムイオン 2 次電池の、充電時における正極、負極の電位変化を示す図である。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

